

大气有机物在酸雨形成中的作用

陈宗良 王玉保 陆妙琴* 杨红 张阳

(中国科学院生态环境研究中心)

摘 要

作者对我国贵阳、重庆、成都等酸雨地区的大气环境及降雨中的有机成份和酸性物质进行了系统监测,研究了各种有机物质在促进 SO_2 向 SO_3 转化,进而生成硫酸以及各种碳氢化合物,在大气环境中经光化学反应生成有机酸中的作用.用计算机模拟贵阳地区大气化学反应过程,进行了模式计算和现场各种酸的实际测定,对主要酸性物质 H_2SO_4 、 HNO_3 及有机酸对酸雨的相对贡献率进行了估算.

在 $\text{pH} < 5.6$ 的酸性降雨中,发现的主要酸性物质有硫酸、硝酸和有机酸等.伴随酸性降雨往往有一系列的有机与无机物质降落,同时在大气环境中以及酸雨降落过程中,均会出现许多与酸雨形成有关的化学问题,属于大气污染的一部分,所以有人把酸性降雨称为“湿式大气污染”.

多年来,国外对酸性降雨中的无机成份进行了广泛的研究,测定了多种元素、无机阴、阳离子,研究了它们在降雨过程中的分布和来源,并取得了许多成果.但是,对酸性降雨中的有机成份,直至目前,测定的数据不多,研究的也不够.不过,几年来,已逐步引起了人们的注意,有人在雨水中发现了许多对人体健康有害的有机物质,例如多环芳烃、酚类、醛类和含氮有机物质,特别是还发现了一些有机酸占所含总有机成分的比例不低.

1977年挪威的Lunds等人^[1]在雨和雪的样品中发现了脂肪烃、芳烃、酮、醛、邻苯二甲酸酯、脂肪酸乙酯、自由脂肪酸和其他有机酸,并讨论了它们的来源和在大气中的行为.1980年日本的Matsumoto和Hanga^[2]在东京的大气沉降物中鉴别出非挥发性有机成分,并测定了正构烷烃、脂肪酸、酚酸和二元酸等在大气中的通量,同时发现了烃类为脂肪酸的两倍,为酚酸的12—130倍.1983年Kimitaka Kawamura等人^[3]在美国洛杉矶的雨水发现了300多种有机物质,包括碳氢化合物、酯、酮、醛、酚、苯醛、异戊二烯酮、多环芳基酮、多环芳烃、杂环化合物以及饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸、 α, ω -二元羧酸, p -羧基苯基丙烯酸等等.其中不溶解的碳氢化合物(可能附在悬浮颗粒物上)占绝对优势,为所测总有机成份的30%,而几个有机酸竟占第二位,约为24%,其它所有15种成份共占46%左右.可见有机酸在降雨的有机成分中还是相当重要的.1984年^[4]又在洛杉矶的云雾中发现了挥发性有机酸如甲酸、乙酸、丙酸,同时测得雨水中 C_1 — C_6 的有机酸浓度为5.1—9.5 μmol .亦发现了高分子量羧酸,以 C_{18} 为最多的一组 C_{12} — C_{18} 偶数碳原子羧酸较奇数的占绝对优势.标志着高碳酸主要来源于生物源的降解,又测出 C_1 — C_2 挥发

*联系人

性有机酸(来自人工源和二次源)在雨水中的浓度竟达300—5700 $\mu\text{g/l}$,是高分子量生物源酸(7—16 $\mu\text{g/l}$)的40—300倍。其次,亦测出雾中有机酸的浓度高达100 μmol ,比雨水中高得多,并发现雾与雨水不同,其甲酸比乙酸高20倍。1983年NiKi等人^[5]在 O_3 -乙烯- SO_2 以及 O_3 -环丙烯/环己烷等体系的光化学反应中,均发现了甲酸的生成,在 O_3 -乙烯-乙醛反应体系的光化学反应中发现了乙酸的生成。

1983年Calvert等人^[6]用计算机模拟对流层中气相化学反应,发现一个典型的污染地区,其有机酸竟占总酸性物质的20%之多。因此认为有机酸对雨水中酸度的贡献并不总是可以忽略的。

目前,我国西南地区 H_2SO_4 , HNO_3 和有机酸对雨水酸度的相对贡献尚不清楚,但近年研究的结果表明,我国西南地区酸雨中硫酸的贡献仍然最大,硝酸的贡献相对较小,但有机酸的贡献还是不太清楚。

总之,从降水化学研究的历史看,从对人体健康及对生态系统的影响看,研究酸性降雨过程,特别是探讨有机物在酸雨形成过程中的作用是不容忽视的。

本研究小组自1986年以来,对贵阳、重庆、成都等地区的大气环境中及降雨中的有机物质进行了广泛的测定,研究某些有机物质在促进 SO_2 氧化进而生成硫酸的现象,研究了某些碳氢化合物在大气环境中经光化学反应生成有机酸的作用。此外,亦用计算机模拟贵阳地区大气化学反应过程,并探讨了 H_2SO_4 , HNO_3 以及有机酸在酸雨中的相对贡献。

1. 西南酸雨地区主要有机物的测定

1.1 雨水及大气中挥发性有机酸的测定

1986年重点测定了重庆及贵阳两地雨水中甲酸、乙酸及丙酸的含量。1988年、1989年又在成都、重庆及贵阳作了同样的测定。采样用的器皿、漏斗及500ml棕色试剂玻璃瓶(收集雨水用)均先用洗衣粉和蒸馏水仔细清洗,再依次用稀 H_2O_2 和二氯甲烷清洗。雨水收集后,每瓶(500ml)中加入2ml二氯甲烷作保护剂,然后于4℃下保存,空运回北京。即用离子色谱法测定其中甲酸、乙酸、丙酸的含量,测定结果列于表1。

从表1可以看出,我国西南地区雨水中有机酸的浓度与Kawamura等人1981—1982年间在美国洛杉矶地区测定值0.3—5.7ppm大体上相当。看来我国西南地区雨水中有机酸的含量不能低估。

为了进一步考察挥发性有机酸,例如甲酸、乙酸、丙酸在大气中气相和液相的存在状况及可能的来源,本文作者对重庆、贵阳和成都等地区大气中甲酸、乙酸、丙酸的浓度分别予以测定。采样方法是將一定量的Chromosorb 102担体装入U型管中,用吸气泵将定量的空气以一定速度通过U型管中的吸附担体,使大气中的挥发性有机酸吸附在担体上,然后封好于低温下保存。分析方法是將吸附有甲酸和乙酸的U型管内担体,用蒸馏水在超声波下萃取,萃取液在使用 AS_3 柱子的Dionex Ion Chromatograph 16型离子色谱仪上进行分析,内标法定量。1987, 1988, 1989三年内测定西南地区大气中有机酸的浓度大体是:甲酸0—357ppb,乙酸0—222ppb,丙酸0—322ppb之间。其平均值列于表2。

西南地区大气中有机酸的测定结果表明,有机酸的浓度与日照度明显相关。从图1和图2可见,贵阳地区大气中甲酸、乙酸和丙酸的最大浓度均出现在下午四点左右,此

表 1 西南地区雨水中挥发性有机酸的浓度 (ppm)

Table 1 Concentrations of volatile organic acid in the rain water in southwest China (ppm)

采样地点	采样时间	甲 酸	乙 酸	丙 酸
贵阳市区	1986,6	0.78	2.28	3.06
贵阳市区	1988,6	0.27	0.73	—
贵阳市区	1989,10	0.27	0.40	0.07
贵阳郊区	1986,6	0.45	—	0.45
贵阳郊区	1988,6	0.31	0.29	0.43
贵阳郊区	1989,10	0.03	0.08	0.01
重庆市区	1986,6	4.02	2.96	7.14
重庆市区	1989,10	1.78	1.16	0.15
重庆郊区	1986,6	2.08	4.94	6.97
重庆郊区	1989,10	0.96	0.46	0.11
成都市区	1986,6	0.33	0.25	0.26
成都市区	1989,10	0.03	0.02	0.06
成都郊区	1986,6	2.34	0.57	0.52

表 2 西南地区大气中挥发性有机酸的平均浓度 (ppb) (*供参考)

Table 2 Average atmospheric concentration of volatile organic acid in southwest China (ppb)

采样时间	采样地点	甲 酸	乙 酸	丙 酸
1987,7	贵州广元	8.8	25.7	30.2
1987,7	贵阳市	66.5	32.1	125.3
1987,7	贵阳磊庄	193.5*	212.0*	240.5*
1988,12	贵阳市	217.9*	23.5	9.0
1988,12	贵阳磊庄	239.5*	24.0	10.0
1989,3—4	贵阳市	87.7	36.0	—
1989,3—4	重庆市	84.0	42.0	—
1989,3—4	成都市	112.0	44.5	—

时日照强度较大,强日照时间也较长。图 3 给出了贵阳、成都、重庆三个城市地区大气中甲酸浓度的日变化规律。由图 3 可见,三个地区的甲酸在大气中的浓度都随日照强度的增加而增加。说明低碳有机酸在大气中的生成与大气光化学反应密切相关。

1.2 雨水及大气环境中醛、酮浓度的测定

低碳醛、酮,主要由机动车尾气和工場排气直接进入大气,同时碳氢化合物在大气中经光化学反应也可以产生醛和酮。

我们在成都、重庆和贵阳分别设立采样点,用采样泵将大气样品装入 5 L 的聚酯采样袋。用气相色谱和高压液相色谱法分别对其中的甲醛、乙醛、丙醛和丙酮进行定量测定。1988 年 6 月和 1989 年 10 月二次采样分析结果列于表 3 中。从表 3 结果可见,西南地区大气中的甲醛、乙醛,丙醛和丙酮均可被测出,其中浓度较大的是甲醛。它们在促进 SO_2 向 SO_3 转化进而生成 H_2SO_4 的转化过程中起着重要作用。

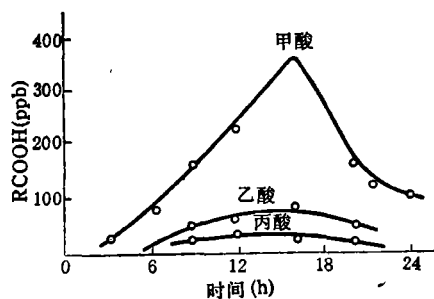


图 1 1988年12月贵阳地区大气中
有机酸的日变化

Fig. 1 Diurnal variation of organic acid in atmosphere in Guiyang region on December 1988

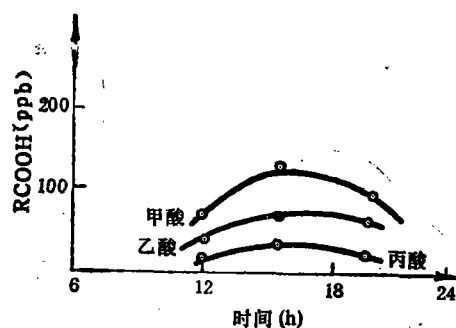


图 2 1989年3月贵阳地区大气中
有机酸的日变化

Fig. 2 Diurnal variation of organic acid in atmosphere in Guiyang region on March 1989

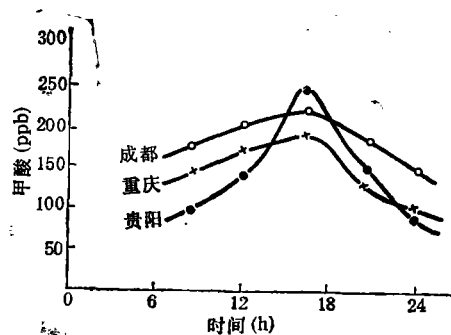


图 3 贵阳、成都、重庆地区大气中甲酸浓度的日变化

Fig. 3 Diurnal variation of formic acid concentration in atmosphere in Guiyang, Chengdu and Chongqing

表 3 西南地区大气中醛和酮的平均浓度 (ppb)

Table 3 Average atmospheric concentration of aldehyde and ketone in southwest China (ppb)

采样日期	采样地点	甲 醛	乙 醛	丙 醛	丙 酮
1988,6	贵阳地区	31.9	19.7	5.0	16.3
1988,6	成都地区	11.9	17.5	3.4	7.0
1989,10	贵阳地区	9.2	9.1	3.1	—
1989,10	重庆地区	27.6	12.1	5.2	—

由于已经认识到雨水中甲醛与其中的S(IV)可能形成稳定的1:1加合物,而这种加合物中的S(IV)将不会被 H_2O_2 等强氧化剂所氧化,也就是说,这种醛在液相中与气相

中促进 SO_2 向 SO_3 转化相反,它将对氧化反应的进行起抑制作用,减缓酸性物质的形成。因此,测定雨水中甲醛浓度亦是很重要的。

1986年,1988年和1989年用比色法对贵阳、重庆、成都地区的雨水中的甲醛进行了测定,结果列于表4。从表4数据可知,西南地区雨水中甲醛的含量不低,其浓度值介于0.15—0.58ppm之间,因此甲醛在雨水中抑制S(IV)的氧化作用是不容忽视的。

表4 西南酸雨地区雨水中甲醛浓度的平均值 (ppm)

Table 4 Average concentration of formaldehyde in the rain water in southwest China (ppm)

采 样 时 间	采 样 地 点	甲 醛 浓 度
1988,6	贵阳地区	0.18
1988,6	成都地区	0.45
1989,10	贵阳地区	0.15
1989,10	重庆地区	0.58
1989,10	成都地区	0.18

1.3 大气中碳氢化合物的测定

研究发现,大气中低碳有机酸主要是通过碳氢化合物的光氧化作用而生成的。为了估计西南地区碳氢化合物对有机酸生成的贡献,对大气中烷烃、烯烃和芳烃进行了定量测定。结果列于表5中。

表5 贵阳地区大气中碳氢化合物浓度的测定值 (ppb)

Table 5 The atmospheric concentration of hydrocarbon in Guiyang region, China

测定物质名称	分 子 式	浓度范围 (ppm)	平均值 (ppm)
甲 烷	CH_4	1.6~1.7	1.65
乙 烷	C_2H_6	15.3~21.6	18.5
乙 烯	C_2H_4	1.3~2.8	2.1
乙 炔	C_2H_2	1.3~1.5	1.4
丙 烷	C_3H_8	2.9~40.5	21.7
丙 烯	C_3H_6	1.3~1.6	1.5
丁 烷	C_4H_{10}	11.8~18.3	15.1
异 丁 烷	C_4H_{10}	1.5~34.0	17.8
丁 烯	C_4H_8	1.5~3.4	2.5
己 烷	C_6H_{14}	4.7~5.5	5.1
甲 苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	8.1~19.6	13.9
对二甲苯	$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	7.2~7.3	7.2
间二甲苯	$m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	4.7~12.4	8.6
邻二甲苯	$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	16.0~32.7	24.4
乙 苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	1.3~1.5	1.4
1,3,5-三甲苯	$1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	1.7~2.6	2.2
1,2,4-三甲苯	$1,2,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	1.5~3.0	2.3
1,2,3-三甲苯	$1,2,3\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	1.3~1.5	1.4

2. 有机物质在促进 SO_2 转化并生成 H_2SO_4 中的作用

在酸性降雨中发现的酸性物质主要有硫酸、硝酸和有机酸等。在燃煤地区主要是硫

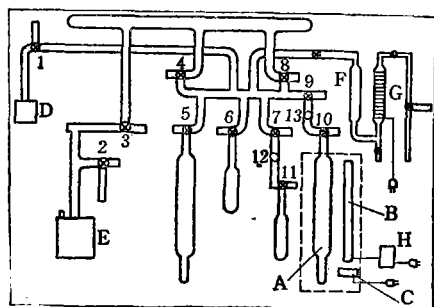


图 4 真空装置图

1—11高真空活塞, 12, 13球接合,
A. 反应管, B. 高压汞灯, C. 冷却风扇, D. 数字真空计,
E. 真空泵, F. 硅胶管, G. 活化铜管, H. 电源

Fig. 4 The arrangement of the
vacuum equipment

酸, 其来源主要是煤燃烧产生的 SO_2 在大气中经过种种化学反应产生硫酸。醛类在大气环境中通过光化学反应常生成有机酸和过氧酸。同时也可以在 NO 向 NO_2 转化, SO_2 向 SO_3 转化中起促进作用。本工作对 SO_2 -醛类- O_2 体系的光氧化反应进行了研究, 对 SO_3 的生成及其生成速度进行了测定。研究中, 光化学反应完全在一个静态系统中进行, 除去反应气体中的杂质后, 用图4所示的真空装置将一定浓度的反应气体甲醛(或乙醛、丙醛), SO_2 , O_2 等导入无汞玻璃制的600ml反应管中, 经充分混合, 并调制到一大气压, 在距反应管10cm处用400W 高压汞灯(东芝-400P)照射, 其光量为 $8.77 \times 10^{16} \text{ qu-}$

$\text{anta} \cdot \text{s}^{-1}$ 反应管内温度为40—45℃。用气相色谱定量分析反应生成的 SO_3 和残留的 SO_2 。光照一定时间之后, 用液氮冷却反应管底部, 将 SO_3 和 SO_2 捕集其中, 然后用偶氮甲烷-乙醚溶液溶解萃取, 使 SO_3 和 SO_2 分别衍生化, 生成 $[(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{SO}_2]$ 和 $[(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{SO}]$, 再将溶液浓缩, 气相色谱分析(色谱柱为25% HV-Grease/ Chromosorb W 酸洗-硅烷化60—80目, 柱长3m, 柱内径3mm)。

在上述实验条件下, SO_2 (3%) -有机物 (3%) - O_2 (94%) 的混合体系, 用图4装置在紫外光下照射1h后, 测出 SO_2 向 SO_3 的转化速度。各种有机物转化速度相互比较的结果列于表6。从表6可见, 醛类明显大于酮类、烃类及有机酸。说明在有机物中, 醛类在促进 SO_2 向 SO_3 转化过程中起着相当重要的作用。

进一步对醛类- SO_2 - O_2 体系的光化学反应进行研究, 并测定 SO_3 的生成速度同反应物(SO_2 、甲醛、乙醛、丙醛)初始浓度的关系, 结果示于图5和图6。当 SO_2 或醛类浓度低于1%时, SO_3 的生成速度均随醛类浓度和 SO_2 浓度的增加而增加, 与醛类的种类关系较小, 但当 SO_2 或醛浓度高于1%时, 则与 SO_2 浓度和醛的种类关系较大。其中 SO_3 生成速度随 SO_2 的浓度增加而增加, 也随甲醛>乙醛>丙醛的顺序而增加。

对 SO_2 -醛类- O_2 体系的光化学反应, 在本实验条件下, SO_3 的生成速度可以用 SO_2 和醛的浓度积的函数表示:

$$d[\text{SO}_3]/dt = K \cdot [\text{SO}_2]^a [\text{RCHO}]^b$$

其中, $[\text{SO}_2]$ 和 $[\text{RCHO}]$ 的单位为(%), $d[\text{SO}_3]/dt$ 的单位为($\% \cdot \text{min}^{-1}$)。用多元回归法对大量实验数据进行计算处理, 解出反应速度常数K和常数a, b表示在表7中。根据图5, 图6和表7, 甲醛同乙醛两体系之间, 常数a与b相接近, 其转化速度变化趋势相同, 但丙醛体系却与甲醛、乙醛两体系截然不同, 其变化趋势也不同。当反应物浓度

表 6 SO_3 生成速度
Table 6 Formation rate of SO_3

反 应 物	$\lambda_{\max}$ (nm)	R ($10^{-3}\% \cdot \text{min}^{-1}$)
甲 醛	305	7.20
乙 醛	285	6.30
丙 醛	287	2.97
丙 烯 醛	333	0.72
丙 酮	310	0.57
甲 乙 酮	280	0.72
烷 烃	—	0.66
烯 烃	—	0.27
芳 烃	—	0.63
甲 酸	210	痕量
乙 酸	210	痕量
丙 酸	210	痕量

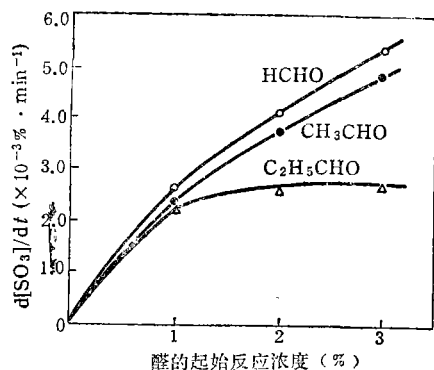


图 5 SO_3 生成速率与醛初始浓度的关系
Fig. 5 The relationship between the formation rate of SO_3 and initial concentrations of aldehydes

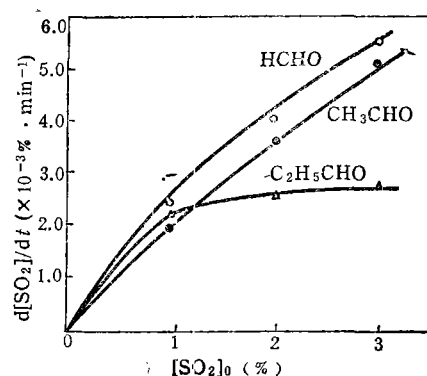


图 6 SO_3 生成速率与 SO_2 初始浓度的关系
Fig. 6 The relationship between the formation rate of SO_3 and initial concentrations of SO_2

表 7 SO_3 生成速度常数
Table 7 Rate constants of formation of SO_3

光化学反应体系	$K \times 10^{-3}$	a	b
SO_2 -甲醛- O_2	1.55	0.75	0.65
SO_2 -乙醛- O_2	1.30	0.83	0.67
SO_2 -丙醛- O_2	2.09	0.17	0.12

大于 1 % 时, 丙醛体系比甲、乙醛两体系的 SO_3 生成速度低得多。

通常 SO_2 -醛类- O_2 体系的气相光氧化反应中, SO_3 生成机制均首先是醛类光分解生成

几种自由基, 然后这些自由基同 SO_2 发生反应生成 SO_3 , 继而这些 SO_3 遇水份立即生成 H_2SO_4 。现将 SO_3 生成机制中的主要过程列于表8。

表 8 SO_3 的 生 成 机 制
Table 8 Mechanism of formation of SO_3

SO_2 -HCHO- O_2 体系	SO_2 - CH_3CHO - O_2 体系	SO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ - O_2 体系
$\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{HCO}$ $\rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	$\text{CH}_3\text{CHO} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$ $\rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{HCO}$ $\rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CO}$
$\text{H} + \text{HCHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}$	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{HCO}$	$[\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{HCO}]$
$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M}$	$[\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{M}]$
$\text{HO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HO} + \text{SO}_3$	$\text{HO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HO} + \text{SO}_3$	$\text{HO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HO} + \text{SO}_3$
$\text{HO}_2 + \text{SO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO} + \text{SO}_3 + \text{M}$	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{SO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{SO}_3 + \text{M}$	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{SO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{SO}_3 + \text{M}]$
$\text{HO}_2 + \text{HCHO} \rightarrow \text{HO}_2\text{CH}_2\text{O}$	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{HO}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{HO}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
$\text{HO}_2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HO} + \text{HCOOH}$	$\text{HO}_2\text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{HO} + \text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{HO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{HO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$
$\text{HO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HOSO}_2$	$\text{HO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HOSO}_2$	$\text{HO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HOSO}_2$
$\text{HOSO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{SO}_3$	$\text{HOSO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{SO}_3$	$\text{HOSO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{SO}_3$

根据表8, SO_2 -HCHO- O_2 体系和 SO_2 - CH_3CHO - O_2 体系的 SO_3 生成机制几乎相同。仅有的不同点是, 与HO对应的 CH_3O 自由基的活性较弱一些, 这很可能是图5和图6中两体系之间微小差别的原因之一。但是, SO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ - O_2 体系的 SO_3 生成机制与前两个体系相比是截然不同的, 括弧内一些反应的存在尚未经实验证实, 如果有的话, 根据其反应分子学和自由基判断, 也比前两个体系中对应的反应要弱得多。所以图5和图6中 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ 曲线与HCHO, CH_3CHO 曲线差别甚远。上述表8中关于反应机制的解释与表7中反应速度的结论是一致的。

3. 某些碳氢化合物在生成有机酸中的作用

我们研究了各种碳氢化合物在光的作用下生成甲酸和乙酸的能力, 同时也考察了它们的生成浓度与反应时间的关系, 初步计算了反应速度。

大气中的碳氢化合物, 无论烷烃、烯烃和芳烃, 当有 NO_2 存在时, 在光的作用下都会产生有机酸。以乙烷、丙烷、正丁烷为烷烃的代表, 乙烯、丙烯、1-丁烯为烯烃的代表, 甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1,2,4-三甲苯为芳烃的代表, 进行光化学反应研究。烃类的浓度为10ppm, NO_2 为5ppm, 加以湿空气构成反应体系, 照射5h, 测定上述各种碳氢化合物的甲酸、乙酸生成量, 其结果表示在图7中。从图7不难看出, 芳烃生成有机酸的量最大, 其次是烯烃和烷烃。同时发现, 某些芳烃竟出现酸的生成量与烃的减少量之比值大于50%的情况, 这说明很有可能某些芳烃在大气中经光化学反应有芳烃开裂的现象, 有待进一步研究。实验结果还表明, 当 NO_2 的初始浓度在0.5—50ppm之间变化时, 甲酸和乙酸的生成量没有多大变化。

研究甲酸、乙酸在大气中的生成速度是至关重要的。为此本工作对有机酸生成量与照射时间的关系进行了探讨。实验中, 使光照时间在0—20h内变化, 以m-二甲苯和乙烯作为碳氢化合物的代表加上湿空气构成反应体系, 初始烃和 NO_2 的浓度分别为10ppm

和5ppm, 结果示于图8. 按图8结果, 估算了本光化学反应体系中 甲酸、乙酸平均相对生成速度, 其结果列于表9. 从表9可见, 芳烃烷基衍生物体系的有机酸生成速度远比烯烃快得多. 对甲酸而言, 约大三倍; 对乙酸而言, 约大10倍; 不难预料, 酸性降雨地区芳烃对有机酸生成的贡献将会是较大的. 根据1989年10月对贵阳地区大气中各种碳氢化合物的实测浓度, 估算出它们对有机酸生成的相对贡献 (见表10). 从表10结果可以得出, 我国西南地区大气中烃类经光化学反应后生成有机酸的量, 烷基芳烃占75%, 而烷烃和烯烃的总和只占25%.

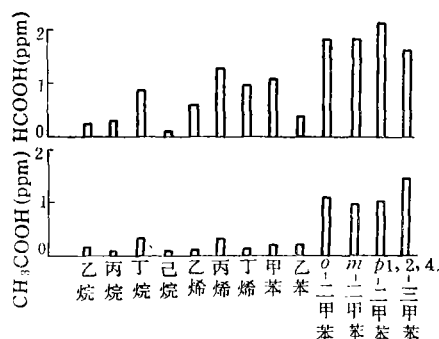


图 7 碳氢化合物光化学反应后甲酸和乙酸的生成量

Fig. 7 The yield of the formic acid and acetic acid produced by the photochemical reaction of hydrocarbons

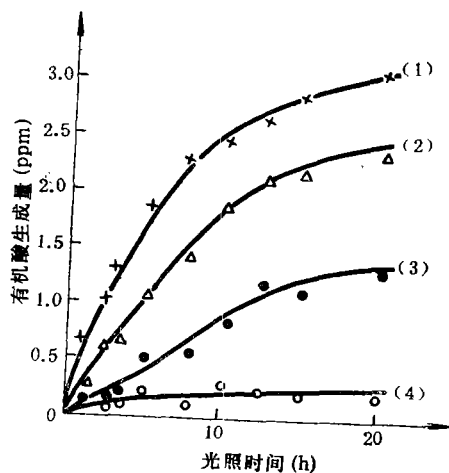


图 8 有机酸生成量与照射时间的关系
(1) 甲酸 (间-二甲苯), (2) 乙酸 (间-二甲苯),
(3) 甲酸 (乙烷), (4) 乙酸 (乙烷)

Fig. 8 The relationship between amounts of organic acid produced and irradiation time of hydrocarbons- NO_2 -water system

表 9 有机酸的平均相对生成速度 (ppm/h)

Table 9 Average formation of organic acids (ppm/h)

光化学反应体系	甲酸生成速度	乙酸生成速度
乙烯- NO_2 -湿空气	0.11	0.02
间二甲苯- NO_2 -湿空气	0.36	0.19

4. 计算机模拟研究

借助计算机模型, 模拟贵阳市的大气污染现状, 识别出对酸形成过程贡献较大的化学反应, 追踪污染物浓度的日变化规律, 最终得到硫酸、硝酸和有机酸在酸雨中的相对贡献.

首先根据历年来污染物监测数据, 列出贵阳地区大气中各种污染物的基础浓度 (长年

表 10 贵阳地区大气中烃类对有机酸生成量的相对贡献
Table 10 Relative contribution of hydrocarbon in air in the formation
of organic acids in Guiyang region

烃类在大气中的浓度		生成有机酸相对浓度	
烃类名称	浓度范围 (ppb)	甲酸 (ppb)	乙酸 (ppb)
乙 烷	15.3~21.6	0.352~0.497	0.306~0.432
丙 烷	2.9~40.5	0.073~1.013	0.017~0.243
丁 烷	11.8~18.3	1.038~1.610	0.507~0.787
己 烷	4.7~5.5	0.033~0.039	0.028~0.033
乙 烯	1.3~2.8	0.069~0.148	0.010~0.022
丙 烯	1.3~1.6	0.156~0.192	0.053~0.066
丁 烯	1.5~3.4	0.141~0.320	0.023~0.051
甲 苯	8.1~19.6	0.891~2.156	0.219~0.529
乙 苯	1.3~1.5	0.060~0.069	0.034~0.039
邻-二甲苯	16.0~32.7	2.880~5.886	1.920~3.924
间-二甲苯	4.7~12.4	0.846~2.232	0.470~1.240
对-二甲苯	7.2~7.3	1.584~1.606	0.799~0.803
1,2,4-三甲苯	1.5~3.0	0.240~0.480	0.266~0.510

平均浓度), 见表11. 针对贵阳地区酸雨污染冬季重夏季轻, 城区重郊区轻的特点, 模拟四种污染情况, 即, 冬季的城区和郊区, 夏季的城区和郊区, 分别以 A, B, C, D 表示之. 夏季平均气温为摄氏 25℃, 冬季 5℃. 由于贵阳地区大气的相对湿度较高, 故假设夏季和冬季的相对湿度分别为 50% 和 100%.

表 11 贵阳地区大气中污染物的平均浓度 (ppb)
Table 11 Average concentration of atmospheric pollutants in Guiyang
region (ppb)

污 染 物	冬季城区	冬季郊区	夏季城区	夏季郊区
二氧化氮	3	1	5	3
一氧化氮	1.14	0.38	1.9	1.14
一氧化碳	2 500	250	1 300	130
烯 烃	100	10	10	10
烷 烃	300	30	30	3.0
O ₃	30	30	15	20
甲 醛	16	16	12	12
乙 醛	8	8	6	6
丙 醛	20	1	5	1
二氧化硫	250	25	35	3.5
甲 烷	2 500	1 400	1 400	1 000
水	3.12×10^7	3.12×10^7	1.56×10^7	1.56×10^7

生成硫酸、硝酸和有机酸的主要途径是:

(1) SO_2 气相氧化, $\text{HO}-\text{SO}_2$ 反应是 H_2SO_4 生成的最主要途径: $\text{HO} + \text{SO}_2 (+\text{M}) \rightarrow \text{HOSO}_2 (+\text{M}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$, 298°K 下其反应速度常数为 $1.1 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [7, 8].

(2) NO_2 与HO基作用是生成 HONO_2 的重要反应： $\text{HO} + \text{NO}_2(+\text{M}) \rightarrow \text{HONO}_2(+\text{M})$, 298°K 下反应速度常数为 $1.2 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [8, 9]。

(3) 甲酸的生成是由于活性基 CH_2O_2^+ 通过振动重新组合为活性 HCO_2H^+ , 而后者通过碰撞最终生成 HCOOH : $\text{CH}_2\text{O}_2^+ \rightarrow \text{HCO}_2\text{H}^+ + \text{M} \rightarrow \text{HCOOH}$, 298°K 下其反应速度常数为 $8.3 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [7]。图9给出了贵阳市四种污染状况下, SO_2 气相氧化速率随时间的变化。图10为 HONO_2 生成速率随时间的变化。理论上, 在污染大气中会生成几种无机酸和有机酸, 即 H_2SO_4 , HNO_3 , HNO_2 , HO_2NO_2 和 HCOOH 及其他高分子有机酸 RCOOH 等。根据所建模型, 计算得出贵阳市一天内总酸的理论生成量及各种酸占总酸的比例, 见表12。城区总酸量大于郊区, 郊区 HNO_3 的生成量大于城区; 对于同一地区, 夏季大于冬季; H_2SO_4 的生成, 城区与郊区均为冬季>夏季; 有机酸夏季>冬季。在这些有机酸和无机酸中, H_2SO_4 所占比例最高, 为73.1—82.8%, 其次是 HNO_3 为4.9—8.8%, 有机酸为9.6—17.5%, HO_2NO_2 及 HONO 的生成量很少, 都不到1%。

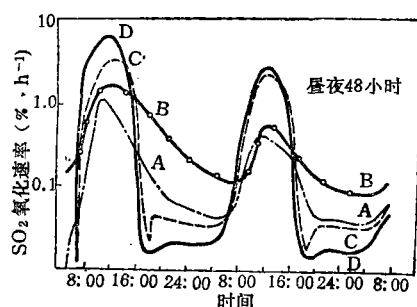


图 9 SO_2 气相氧化速率随时间的变化

Fig. 9 The change of the oxidation rate of SO_2 in gaseous phase with reaction time

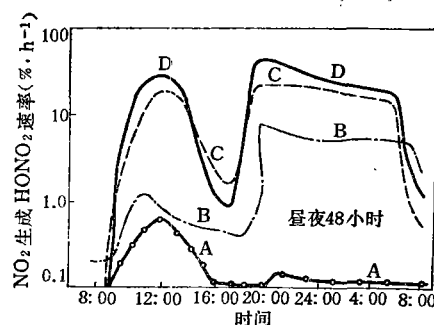


图 10 HONO_2 生成速率随时间的变化

Fig. 10 Variation of formation rate of HONO_2 with reaction time

表 12 一天内总酸的理论生成量及各种酸所占的百分数

Table 12 Theoretical amount of total acid formation and percentage of different acid each day

污 染 情 况	相对湿度 (%)	$[\text{SO}_2]_0$ $[\text{NO}_x]_0$	占总酸的百分数 (%)						总酸量 (ppb)
			H_2SO_4	HONO_2	HO_2NO_2	HONO	HCOOH	RCOOH	
A	100	60.4	81.5	4.9	0.09	0.0	6.78	6.76	50.0
B	100	18.1	82.8	7.5	0.05	0.0	4.82	4.81	1.50
C	50	5.1	78.5	7.3	0.05	0.33	6.93	6.92	10.13
D	50	0.85	73.1	8.3	0.2	0.40	8.75	8.74	1.00

上述结果与1988年6月, 12月二次实地采样测定结果相一致(见表13)。即 H_2SO_4 , HNO_3 和有机酸对酸雨的相对贡献分别为75.2—81.5%, 5.9—6.1%和12.4—18.9%。

5. 小结

(1) 大气有机物, 特别是醛类在 SO_2 向 SO_3 转化, 进而与大气中水分发生作用生成

表 13 贵阳地区雨水中 H_2SO_4 , HNO_3 和 RCOOH 对酸的相对贡献率 (%)Table 13 Relative contribution of H_2SO_4 , HNO_3 and RCOOH in rain water from Guiyang region (%)

采样日期	采样地点	pH	H_2SO_4	HNO_3	RCOOH
1988,6,16	贵阳市内	4.08	74.9	3.4	21.6
1988,6,17	贵阳磊庄	4.01	75.7	7.0	17.3
1988,6,18	贵阳都拉营	4.01	75.0	7.3	17.7
夏季平均			75.2	5.9	18.9
1988,12,7	贵阳市内	4.22	77.4	4.8	17.9
1988,12,7	贵阳市内	3.98	81.6	7.9	10.5
1988,12,8	贵阳市内	4.06	81.5	6.3	12.4
1988,12,8	贵阳市内	3.99	85.5	5.4	9.1
冬季平均			81.5	6.1	12.4

硫酸的过程中起促进作用。

(2) 大气有机物在大气中经光化学反应生成的甲酸和乙酸, 其中芳烃所产生的有机酸竟占75%之多, 烷烃和烯烃所产生的总和仅占25%左右。

(3) 西南酸雨中主要成分仍然以硫酸为主, 占总酸性成份的75.2—81.5%, 但硝酸与有机酸等成分亦是不能忽视的, 分别占5.9—6.1%和12.4—18.9%。

致谢: 徐振全、何芬珠、张远航等同志参加部分工作, 日本千叶大学铃木伸教授, 堀内宣利先生, 埼玉大学坂本和彦教授在有关促进酸性物质生成的光化学反应的基础研究中予以大力协作, 表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Gulbrand L, Jorgen G, Nina G et al., 1977. Organic Micropollutants in Precipitation in Norway. *Atmos. Environ.*, 11: 1007—1014
- [2] Matsumoto G, Hanya T, 1980. Organic Constituents in Atmospheric Fallout in the Tokyo Area. *Atmos. Environ.*, 14: 1409—1419
- [3] Kimitaka K et al., 1983. Organic Compounds in the Rainwater of Los Angeles. *Environ. Sci. Technol.*, 17 (8): 497—501
- [4] Kimitaka K, Kaplan I R, 1984. Capillary Gas Chromatography Determination of Volatile Organic Acids in Rain and Fog Samples. *Anal. Chem.*, 56: 1616—1620
- [5] Niki M, Maker P D, Savage C M et al., 1983. Atmospheric Ozone-Olefin reaction. *Environ. Sci. Technol.*, 17: 312A—322A
- [6] Calvert J G, Stockwell W R, 1983. Acid Generation in the Troposphere by Gas Phase Chemistry—Computer Simulations are Used to Evaluate the Reactions. *Environ. Sci. Technol.*, 17 (9): 428A
- [7] Calver J G, 1984. Acid Precipitation Series. Vol.3, Butterworth Publishers
- [8] Stockwell W R, 1986. A Homogeneous Gas Phase Mechanism for Use in a Regional Acid Deposition Model. *Atmos. Environ.*, 20 (8): 1615—1632
- [9] Calvert J G, Mohnen V, A, Kerr J A et al., 1984. Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems. Jaeschke W, Ed., Reidel D, Publishers, Holland

1990年8月31日收到。

THE ROLE OF ATMOSPHERIC ORGANIC COMPOUNDS IN THE FORMATION OF ACID RAIN

Chen Zongliang Wang Yubao Lu Miaoqin Yang Hong Zhang Yang

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica)

ABSTRACT

Organic and acidic substances in the atmospheric environment and rain were continuously and systematically monitored in Southwest China (Guiyang, Chongqing and Chengdu) for four years (1986—1989). The role of various organic substances in promoting SO_2 transformation into SO_3 and then to form H_2SO_4 , and the effect of hydrocarbon on the formation of organic acids by photochemical reaction in the atmosphere are described. The atmospheric chemical reaction processes were simulated the model verified with data of field measurement. The relative contribution of major acidic substances (H_2SO_4 , HNO_3 and organic acid) to acid rain was evaluated.